

# マイクロ波放電流れ中の酸化窒素の分解により生成する 窒素の CARS と紫外可視領域の発光の観察

小林 高 臣\*・藤 井 信 行\*

Observation of Nitrogen Molecule Produced in Microwave-Discharged Flow of  
Nitric Oxide by Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy

Takaomi KOBAYASHI and Nobuyuki FUJII

Production of nitrogen molecules in microwave-discharged flow of nitric oxide (NO) was observed by Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS). The collinear CARS configuration was chosen to achieve high signal strength under reduced pressure ranging 10-47 torr. The CARS signal for the discharged flow was compared with that for nitrogen flow used, as a reference, in the same pressure range. The signal intensity obtained in both cases increased with increasing pressure. In the discharged NO flow, however, the enhancement was weaker than in the reference flow, indicating the lowering of NO dissociation. In addition, the emission from nitrogen molecule in the discharged flow of NO was observed under the same pressure range. The production of the nitrogen molecule is discussed by comparing the CARS with the emission.

**Key words:** CARS/nitrogen/discharge flow/nitric oxide

## はじめに

レーザー計測としての CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) 法は、高い強度と強い指向性を有する信号光 (反ストークス光) が得られるために、背景光が強い火炎等でも計測が可能であるなどの特徴を有する<sup>1)</sup>。このため燃焼分野では、火炎温度計測<sup>2)</sup>や温度測定に利用されており<sup>3)</sup>、その重要性は十分に認識されている。しかし、その信号強度は濃度低下に比例して著しく減少するため<sup>4)</sup>微量成分の検出には適せず、反応生成物の計測として利用するには難しいので、その報告例は少ない<sup>5),6)</sup>。一般に、CARS 光学系としては、Collinear 方式と Box-CARS 方式が主に用いられているが<sup>1)</sup>、燃焼分野では空間分解能が重要視されるので、主に、Box-CARS 方式が利用されている。Collinear 方式では、同一線上にポンプ光とストークス光の二つの入射光が互いに完全に平行で重なる

配置であり、Box-CARS 方式に比べて、空間分解能は劣るが検出度は高い。本報では、Collinear 法が高い検出度を有することに着目し、マイクロ波放電フロー内での一酸化窒素 (NO) の分解により生成する窒素分子の計測にこの方式を適用した。さらに、マイクロ波放電により生成した反応活性種からの発光を観測し、フロー管内での窒素分子や反応活性種の生成と失活過程について考察した。

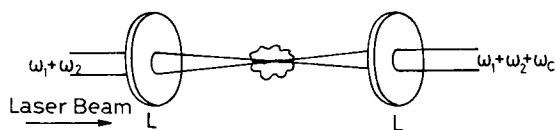


Figure 1 Collinear CARS configuration.  $\omega_1$ : pump laser beam,  $\omega_2$ : Stokes light,  $\omega_c$ : CARS signal, L: lens.

## 実 験

図 1 に CARS 位相整合方式を示す。Collinear 方式は、測定領域にポンプ光 ( $\omega_1$ ) とストークス光 ( $\omega_2$ ) をレンズで絞り、空間分解能を高めることが可能である。

原稿受付：平成 3 年 5 月 29 日

\*長岡技術科学大学化学系

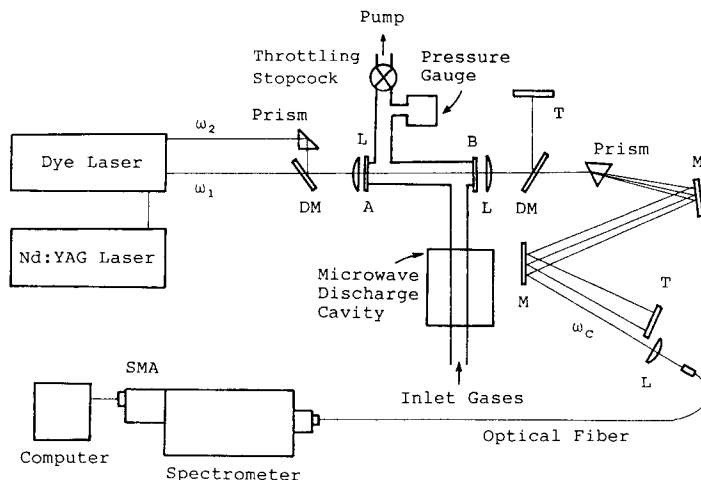


Figure 2 Experimental arrangement of collinear CARS for the nitrogen molecule produced by microwave discharge of nitric oxide flow. SMA : spectrometric multichannel analyzer, DM : dichroic mirror, M: mirror, L: lens, T: light trap.

この場合、CARS 信号 ( $\omega_c$ ) は集光したレーザー光の強度に比例して得られるので<sup>1)</sup>、その大部分は集光近傍から放射される。実験装置と Collinear 方式の光学配置の概略を図 2 に示す。マイクロ波放電部 (家庭用電子レンジ, 400 W, 2450 Hz) を組み込んだガラス管 (内径 26 mm) の一部に長さ 200 mm の観測窓 (A, B) を設け、流れ方向に CARS 信号を観察できる装置を使用した。窒素分子の CARS 信号 (476.3 nm) を得るために、励起光源として YAG レーザー (Spectron Laser Systems 社製, SL-803) の 2 倍波 ( $\omega_1 = 532$  nm, 60 mJ/pulse) を用い、その一部を色素レーザー (Spectron Laser Systems 社製, SL-4000-B) に導き、ストークス光 ( $\omega_2 = 607$  nm, 20 mJ/pulse) を得た。レンズ ( $f = 300$  mm) を用いて観測管内部に二つのビームを収束させ、ダイクロイックミラー (DM), 分散プリズム ( $20 \times 20 \times 20$  mm) を用いてビームと同軸上に発生する CARS 光をポンプ光とストークス光から分離した。得られた CARS 光をレンズ ( $f = 150$  mm) で多束光ファイバーに集光し、分光器 (リッパード光学, MC-25 N 1, 30 cm, 1800 G/mm) を通して、光検出器 (SMA) (Princeton Instruments 社製, IRY-512 S/R/Par 型, 512 ch ダイオードアレイ) でスペクトル計測を行った。また放電により生成した反応活性種からの発光は、多束ファイバーと分光器 (MC-25 N 1, 30 cm, 300 G/mm) を用い、同様にスペクトル測定を行った。

本実験に用いた通流系の圧力-流量特性を図 3 に示す。図中の実線はライン中に組み込んだニードルバル

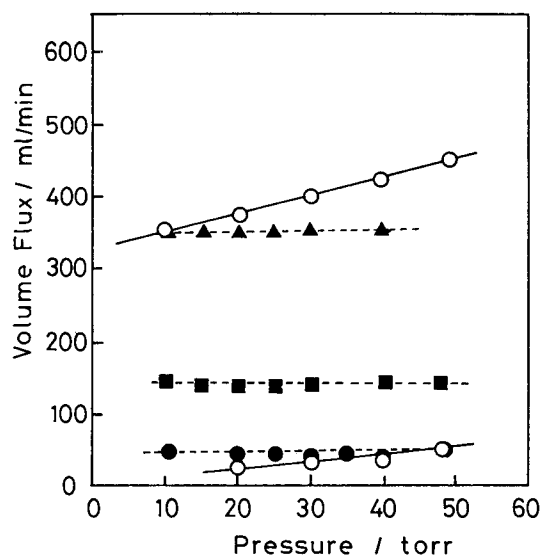


Figure 3 Pressure-volume flux characteristics for flow line of discharged nitric oxide. Solid lines show upper and lower limits in the flow tube used. Broken lines show experimental curves for CARS measurements.

ブを操作した時に得られる圧力-流量曲線であり、このラインの最大および最小流量を示している。実際には図中の波線のように、最大および最小流量曲線の間で、圧力を変化させて、一定の流量になるように実験を行った。全ての実験において、比較試料として窒素を用いて NO と同様な実験を行った。なお試料ガス純

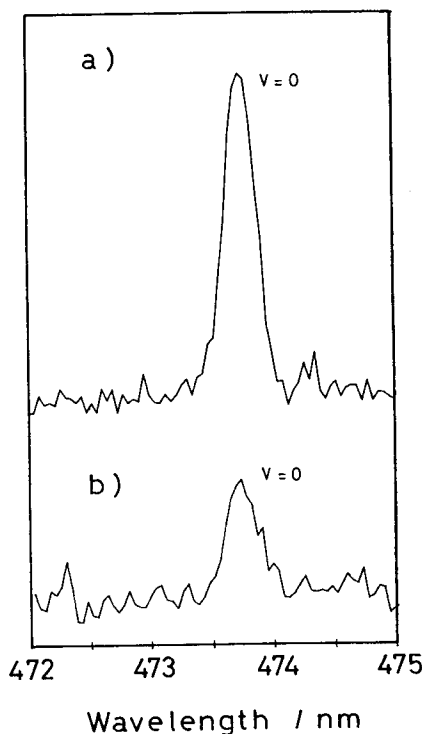


Figure 4 CARS profiles of nitrogen molecules in nitrogen flow (a) and in nitric oxide discharged flow (b) 1 cm downstream from the discharge cavity.

度はNOでは99.0%, 窒素では99.5%をそれぞれ使用した。流れ中の圧力は、放電部下流でバロトロン圧力計を用い測定した。

### 結果と考察

窒素フローの場合に観察される窒素分子のCARSプロファイルを図4 a)に示す。その473.6 nmのピーク波長での信号強度と空気(760 torr)中の窒素のCARS信号との相対値を圧力に対してプロットし、図5に示す。フロー管内のCARSの信号強度は、圧力の増加と共に大きくなる。これはフロー管内の窒素分子濃度が圧力の増加と共に増加することに起因する。実験では、図3の圧力-流量特性に破線で示すように、流量がそれぞれ40, 140, 350 ml/minの時、圧力を10-47 torrの間で変化させてCARS信号を測定した。その結果、同じ圧力で流量が変化しても、得られる信号の強度変化は少なかった。また、窒素フローを放電した場合でも、30 torr以下ではこれと同じ傾向を示し

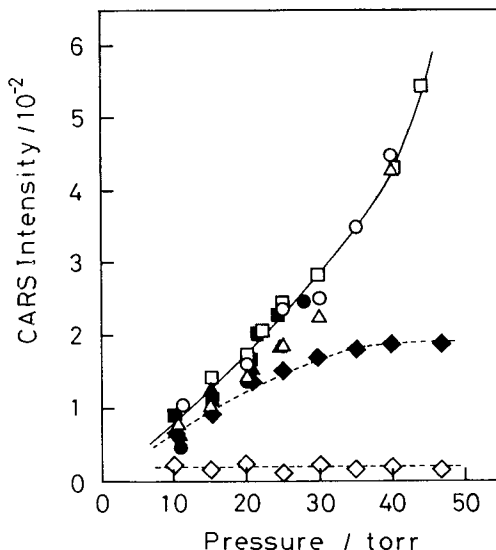


Figure 5 Pressure dependence of the relative intensity of signal to nitrogen in air at peak wavelength 473.6 nm.

(◆, ◇): NO flow at 40 ml/min,  
(●, ○): nitrogen flow at 40 ml/min,  
(■, □): nitrogen flow at 140 ml/min,  
(▲, △): nitrogen flow at 350 ml/min.  
Close: discharge, Open: non-discharge.

The measurements were carried out at 1 cm downstream from discharge cavity.

た。

一方、試料ガスがNOの場合、放電しないときには窒素分子が存在しないため、圧力を増加させても窒素分子のCARS信号は検出されなかった。しかし、放電したフローの場合、図4 b)に示すようなCARS信号を観察でき、NOの分解で窒素分子が生成していることが明らかになった。図5に示すように、得られた信号強度は窒素試料の結果と同様に圧力の増加とともに増加する傾向がある。検出感度は圧力の増加と共に高くなるにもかかわらず、その増加率は窒素の場合に比べて少ない。この結果は、NOの解離状態からの窒素の生成は、圧力の増加に伴い抑制されることを示している。

NOフローの圧力を増加させると、放電内部の発光は、紫色から黄橙色へと変化する。NOの放電管内の蛍光スペクトルの研究では、NO分子の $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ バンドの強度は弱く、NOの解離を経て生成した窒素分子からの強い発光がおもに観察できることが知られている<sup>7),8)</sup>。図6に放電部(a)および放電部より1 cm下流の

afterglow (b)の発光スペクトルを示す。この放電内部のスペクトル(a)は、窒素の  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$  遷移に帰属できる<sup>9)</sup>。また、afterglow (b)では、放電内部に観測できる  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$  遷移のほか、380-460 nm の領域に多数のバンドが観測できる。これらは、NO の  $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$  遷移に帰属される。

流量を一定にして圧力を2-24 torr に増加させると、図7 a)に示すように窒素の発光強度は徐々に低下する。圧力の増加により窒素分子の生成が抑制されることがこの原因のひとつと考えられ、NO の放電フローの場合に観測されるCARSの圧力依存性と良く対応する。また、比較として用いた窒素フローでは、約30 torr 以上では放電が起こらない。一方、NO フローでは、30 torr 以上でも放電は起こるが、窒素分子の発光は観測できない。従って、これ以上の圧力では、

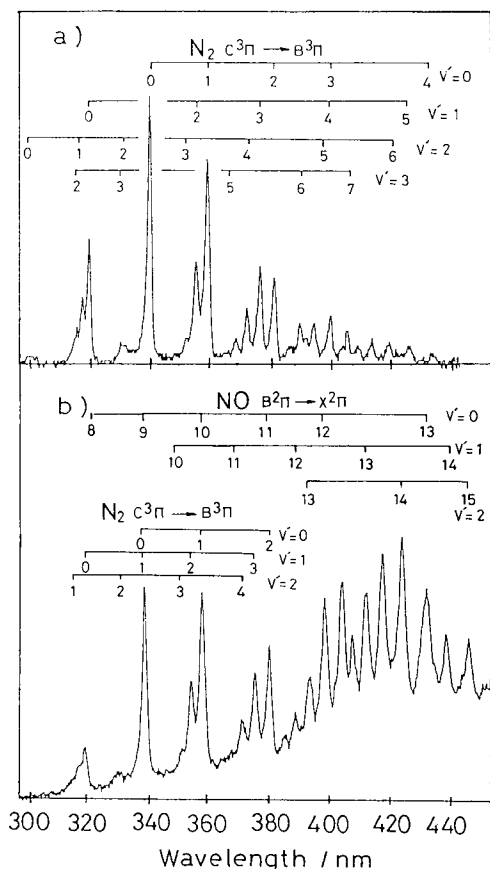
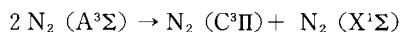


Figure 6 Emission spectra of discharged NO flow in the discharge cavity (a) and afterglow (b) 1 cm downstream from the discharge cavity. Pressure: 2.4 torr, Volume flux: 350 ml/min.

放電フロー内の窒素を発光で検出するのは難しい。しかし、CARS 法では窒素分子を検出できることから、この圧力領域でのNOの放電により生成した窒素分子の計測が可能である。図5に示すように、放電したNO フローの圧力が増加すると窒素分子の生成が抑制される理由としては、活性励起種の衝突頻度が増し、NO への再結合の寄与が増加することが考えられる。

比較的放電の起こり易い2.4 torr 付近においてNOと窒素フローの発光スペクトルを比較してみると、NO フローと窒素フローの放電内部(図6 a)のスペクトルでは窒素の  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$  遷移が観測できる。窒素フローのafterglowのスペクトルを図8に示す。このafterglowでは、窒素の  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$  遷移の消失とともに、 $A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$  遷移からの発光が観測できる<sup>9)</sup>。これに対して、放電NO フローのafterglowでは、窒素の  $B^3\Pi$  状態もしくは  $A^3\Sigma$  状態から基底状態への遷移は観測できない。従って、afterglowでは次式に従い<sup>10),11)</sup>、再び窒素の  $C^3\Pi$  状態を生成していると考えられる。



また、放電で生じた励起窒素分子は、同時に生成した

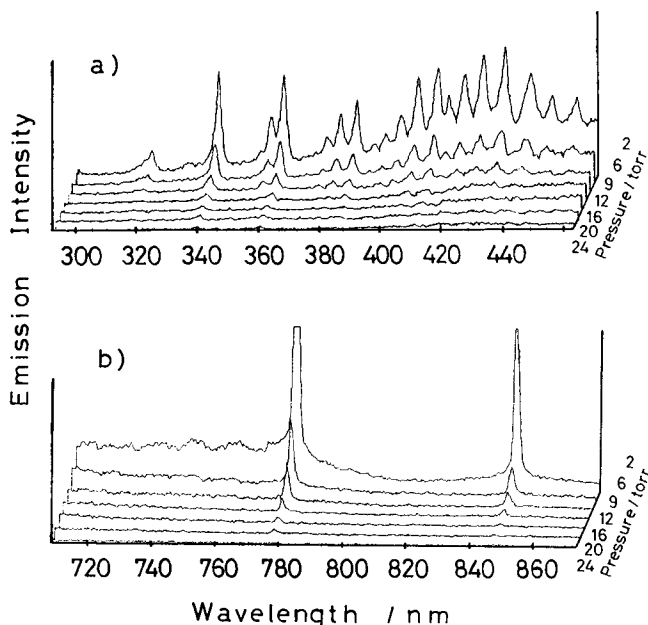


Figure 7 Emission spectra of nitrogen and NO (a) and O atom (b) in afterglow of the discharged NO flow at various pressures. Volume flux: 350 ml/min.

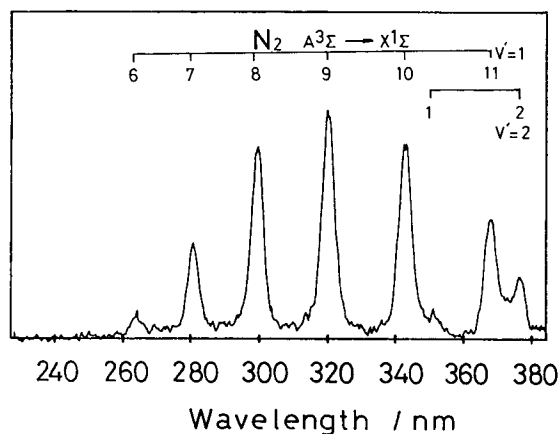
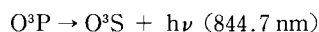
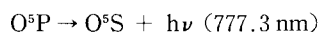


Figure 8 Emission spectrum of afterglow in the discharged  $N_2$  flow 30 cm downstream from the cavity. Pressure: 2.4 torr, Volume flux: 350 ml/min.

酸素原子などの活性励起種により効果的に消光されている可能性がある。放電した NO の解離による酸素原子の生成を示唆する結果として、図 7 b) に、700-850 nm 領域における発光スペクトルの圧力依存性を示す。777.3 nm<sup>12)</sup>と 844.7 nm<sup>13)</sup>に観測されるそれぞれの遷移は、 $O^5P$  と  $O^3P$  に帰属できる。



一方、NO 分子は O 分子と反応して 400 nm 以上の領域でブロードな  $NO_2^*$  の発光を示す<sup>14),15)</sup>。

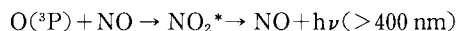
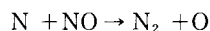


図 7 a) で見られるように、圧力が増して窒素からの発光強度が弱くなると、強度は低いですが、このブロードな発光が約 400 nm 以上の波長領域で観測できる。また、NO は窒素原子と反応して窒素分子を生成する<sup>15)-17)</sup>。



NO の O 原子と N 原子の反応速度定数は、それぞれ、 $6-12 \times 10^{-13}$ ,  $3-7 \times 10^{-11}$  ( $\text{cm}^3/\text{molecule s}$ ) と報告されている。NO と N 原子との速度定数は O 原子との値より約 2 桁大きい。このため、ほとんどの NO は N 原子と反応する可能性がある。

## おわりに

CARS 法を用い、NO の放電フローで生成した窒素分子を観測した。得られた CARS 信号の圧力依存性から、放電による NO の解離状態からの窒素分子の生成は圧力の増加とともに抑制されることが分かった。この圧力領域においては窒素からの蛍光強度は低いので、発光による窒素の計測は難しい。これに対し、CARS 法が有効な検出手段となることが明らかになった。また、NO のマイクロ波放電により酸素原子が生成し励起窒素を消光していることが、放電窒素フローとの比較により示唆された。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり有益な御助言を頂いた東京大学工学部 松為宏幸教授に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) J.F. Verdick, R.J. Hall, J.A. Shirley, and A.C. Eckbeth, J. Chem. Ed., 59,495 (1982).
- 2) P.Z. Bengtsson, M. Alden, S. Kroll, and D. Nilsson, Combustion and Flame, 82,199 (1990).
- 3) P.R. Regier, F. Moya, and J.P.E. Taran, 12,826, (1976).
- 4) 幸田清一郎, 田久保嘉隆, 火炎の分光学的計測とその応用 フレームスペクトロスコピー, 学会出版センター, 59 (1990).
- 5) Y. Matsumoto, H. Matsui, and T. Asaba, Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci., 26,131 (1983).
- 6) J.S. Adams, R.B. Weisman, and P.S. Engle, J. Am. Chem. Soc., 112,9115 (1990).
- 7) Y. Tanaka and M. Ogawa, J. Sci. Res. Ins., 44 (12), 1 (1949).
- 8) H. Daidoji, Y. Akai, and A. Honma, Nippon Kagaku Kaishi (11), 1503 (1978).
- 9) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol.1, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York (1950).
- 10) G.N. Hays and J. Oskam, J. Chem. Phys., 59,1507 (1973).
- 11) G.N. Hays and J. Oskam, J. Chem. Phys., 59,6088 (1973).
- 12) R.W. Carson, J. Chem. Phys., 60,2350 (1974).
- 13) K.D. Beyer and K.H. Welge, J. Chem. Phys., 51,5323 (1969).
- 14) G.A. Woolsey, D.H. Lee, and W.D. Slafer, J. Chem. Phys., 67,122 (1977).
- 15) F. Stanhel and H. Nike, J. Chem. Phys., 57,5403 (1972).
- 16) R. Atkinson and J.N. Phis Jr., J. Chem. Phys., 67,38 (1977).

- 17) M.A.A. Cxlyne and I.S. Mcdemid, J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 2189 (1974).